

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/006528

International filing date: 28 March 2005 (28.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: US  
Number: 60/558,557  
Filing date: 02 April 2004 (02.04.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 14 April 2005 (14.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



28. 3. 2005

PA 1274500



# THE UNITED STATES OF AMERICA

**TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME:**

**UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE**

**United States Patent and Trademark Office**

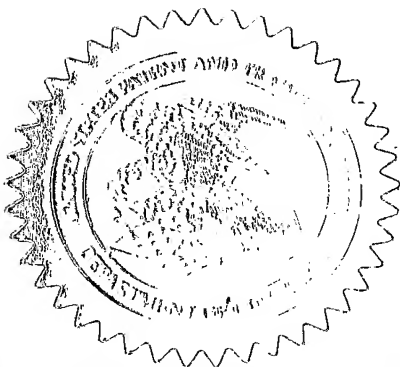
**January 27, 2005**


**THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED HERETO IS A TRUE COPY FROM  
THE RECORDS OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK  
OFFICE OF THOSE PAPERS OF THE BELOW IDENTIFIED PATENT  
APPLICATION THAT MET THE REQUIREMENTS TO BE GRANTED A  
FILING DATE UNDER 35 USC 111.**

**APPLICATION NUMBER: 60/558,557**

**FILING DATE: April 02, 2004**

**By Authority of the  
COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS**



  
**M. K. HAWKINS**  
**Certifying Officer**



**PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT COVER SHEET**  
This is a request for filing a PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT under 37 CFR 1.53(c).

INVENTOR(S)			
Given Name (first and middle [if any])	Family Name or Surname	Residence (City and either State or Foreign Country)	
Toshio OKUHARA		Hokkaido	Japan
<input type="checkbox"/> Additional inventors are being named on the _____ separately numbered sheet(s) attached hereto			
TITLE OF THE INVENTION (500 characters max)			
CATALYST FOR PRODUCTION OF OXYGEN-CONTAINING COMPOUND, PRODUCTION PROCESS OF THE CATALYST AND PRODUCTION PROCESS OF OXYGEN-CONTAINING COMPOUND USING THE CATALYST			
CORRESPONDENCE ADDRESS			
Direct all correspondence to the address for SUGHRUE MION, PLLC filed under the Customer Number listed below:			
WASHINGTON OFFICE <b>23373</b> CUSTOMER NUMBER			
ENCLOSED APPLICATION PARTS (check all that apply)			
<input checked="" type="checkbox"/> Specification in Japanese	Number of Pages	12	<input type="checkbox"/> CD(s), Number _____
<input type="checkbox"/> Drawing(s)	Number of Sheets	_____	<input type="checkbox"/> Other (specify) _____
<input type="checkbox"/> Application Data Sheet. See 37 CFR 1.76			
METHOD OF PAYMENT OF FILING FEES FOR THIS PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT			
<input type="checkbox"/> Applicant claims small entity status. See 37 CFR 1.27.			<b>FILING FEE AMOUNT (\$)</b>  \$160.00
<input checked="" type="checkbox"/> A check or money order is enclosed to cover the Provisional filing fees. The USPTO is directed and authorized to charge all required fees, except for the Issue Fee and the Publication Fee, to Deposit Account No. 19-4880. Please also credit any overpayments to said Deposit Account.			
<input type="checkbox"/> The USPTO is hereby authorized to charge the Provisional filing fees to our Deposit Account No. 19-4880. The USPTO is directed and authorized to charge all required fees, except for the Issue Fee and the Publication Fee, to Deposit Account No. 19-4880. Please also credit any overpayments to said Deposit Account.			
The invention was made by an agency of the United States Government or under a contract with an agency of the United States Government.			
<input checked="" type="checkbox"/> No.			
<input type="checkbox"/> Yes, the name of the U.S. Government agency and the Government contract number are: _____			

Respectfully submitted,

SIGNATURE Sheldon I. LandsmanDATE April 2, 2004TYPED or PRINTED NAME Sheldon I. LandsmanREGISTRATION NO. 25,430TELEPHONE NO. (202) 293-7060DOCKET NO. P80857

**USE ONLY FOR FILING A PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT**



【書類名】 明細書

【発明の名称】 含酸素化合物製造用触媒、該触媒の製造方法および該触媒を用いた含酸素化合物の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、気相でオレフィンと酸素とから含酸素化合物を製造する際に用いる含酸素化合物製造用触媒、該触媒の製造方法および該触媒を用いた含酸素化合物の製造方法に関する。

【0002】

更に詳しくは、本発明は、タングステン、ジルコニアおよびパラジウムを含む新規な含酸素化合物製造用触媒、該触媒の製造方法並びに該触媒を用いた含酸素化合物の製造方法に関する。

【背景技術】

【0003】

オレフィンと酸素から含酸素化合物を得る方法に関しては、従来より、多くの検討がなされている。

【0004】

特に、エチレンと酸素から一段で酢酸を製造する触媒としては、パラジウム-コバルト、パラジウム-鉄等の金属イオン対の酸化還元触媒を用いた液相一段酸化法（特許文献1；フランス特許第1448361号公報）、パラジウム-リン酸または硫黄含有変性剤からなる触媒を用いる方法（特許文献2；特開昭47-013221号公報、特許文献3；特開昭51-029425号公報）、3群系酸素化合物からなる触媒を用いた気相一段酸化法等が提案されている（特許文献4；特開昭46-006763号公報）。

【0005】

また、パラジウム化合物とヘテロポリ酸を含む触媒を用いた酢酸の製造方法としては、リンバナドモリブデン酸パラジウム塩からなる触媒を用いた気相一段酸化法等が提案されている（特許文献5；特開昭54-57488号公報）。

【0006】

上記した各種の触媒よりも更に高い生産性、選択性が得られる触媒として、パラジウムとヘテロポリ酸およびその塩からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物を含有する触媒が開示されている（特許文献6；特開平7-89896号公報、特許文献7；特開平9-67298号公報）。

【0007】

これらのパラジウムとヘテロポリ酸からなる触媒は、エチレンと酸素から工業的に酢酸を製造するにあたり十分な性能を有している。ただし、ヘテロポリ酸は、熱安定性に弱く、具体的には、400℃以上の温度に不安定であるために、安定運転上注意する必要がある。更に、触媒再生の為の高温での焼成も行うことが困難である。

【0008】

一方で、エチレンと酸素から酢酸を製造する触媒として、複合酸化物触媒が報告されている。このような複合酸化物は、ヘテロポリ酸に比べ、比較的耐熱性が高い特徴がある。

【0009】

欧州特許出願公開第294, 845号（特許文献8）明細書には、

A) 式：

$Mo_x V_y$  または  $Mo_x V_y Y_z$

[式中、YはLi、Na、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Cd、Hg、Sc、Y、La、Ce、Al、Ti、Zr、Hf、Pb、Nb、Ta、As、Sb、Bi、Cr、W、U、Te、Fe、CoまたはNiの1種類以上の金属でもよく、xは0.5～0.9であり、yは0.1～0.4であり、そしてzは0.001～1である。]

で表される、か焼触媒、および

B) エチレン水和触媒および／またはエチレン酸化触媒



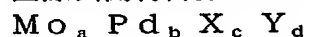
を含有する触媒混合物の存在下に、エタン、エチレンまたはそれらの混合物および酸素から酢酸を選択的に製造する方法が開示されている。この第2の触媒成分Bには、モレキュラーシーブ触媒またはパラジウム含有触媒が適することが開示されている。また、これらの成分Aおよび成分Bを単独で含有する触媒では、高い性能は得られないことが報告されている。

#### 【0010】

欧州特許出願公開第407, 091号(特許文献9)明細書には、エチレンおよび/または酢酸よりなる混合物の製造方法が開示されている。この場合にはエタンおよび/またはエチレンおよび分子上酸素を含有するガスを高温で、A、XおよびY元素を含有する触媒組成物と接触させる。この場合、Aは $Mo_xRe_e/W_f$ であり、XはCr, Mn, Nb, Ta, Ti, Vおよび/またはWであり、そしてYはBi, Ce, Co, Cu, Fe, K, Mg, Ni, P, Pb, Sb, Si, Sn, Tlおよび/またはUである。(式中、d、fは0以上、eは0より大きい、また、 $d+e+f=1$ である。)

#### 【0011】

国際公開特許第99/20592号(特許文献10)パンフレットは、式：



[式中、XはCr, Mn, Nb, Ta, Ti, V, TeおよびWの1種もしくは数種を示し；YはB, Al, Ga, In, Pt, Zn, Cd, Bi, Ce, Co, Rh, Ir, Cu, Ag, Au, Fe, Ru, Os, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Nb, Zr, Hf, Ni, P, Pb, Sb, Si, Sn, TlおよびUの1種もしくは数種を示し、； $a=1$ 、 $b=0.0001\sim0.01$ 、 $c=0.4\sim1$ および $d=0.005\sim1$ である]

を有する触媒の存在下に、エタン、エチレンまたはその混合物と酸素とから酢酸を高い温度域に選択的に製造する方法を開示している。

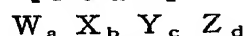
#### 【0012】

国際公開特許第00/00284号パンフレット(特許文献11)は、エチレンと酸素から酢酸を得るための触媒として、 $MoVNbPd$ 、または $MoVLáPd$ を開示している。

#### 【0013】

タングステンおよび貴金属を含有する触媒としては、国際公開特許第98/47850号(特許文献12)パンフレットにおいて、エタン、エチレンもしくはその混合物からの酢酸の製造方法、および式：

#### 【0014】



[式中、XはPd、Pt、AgおよびAuの1種もしくは数種を示し、YはV, Nb, Cr, Mn, Fe, Sn, Sb, Cu, Zn, U, NiおよびBiの1種もしくは数種を示し、ZはLi, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, La, Ti, Zr, Hf, Ru, Os, Co, Rh, Ir, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Pb, P, AsおよびTeの1種もしくは数種を示し、 $a=1$ 、 $b>0$ 、 $c>0$ および $d=0\sim2$ である]

を有する触媒が開示されている。しかしながら、この公報においては、エチレンを原料とした時の反応性についてなんら述べられておらず、またその十分な性能は得られていない。

#### 【0015】

上記した国際公開特許第98/47850号(特許文献12)パンフレットにおいては、モリブデンを含有する触媒は、モリブデンが反応条件のもとで揮発性モリブデン化合物を生じ、この化合物が触媒の活性および選択性を低下させる欠点を有していると指摘されており、そのため、より安定なタングステンを主成分とした触媒系が提案されている。

#### 【0016】

ところが、国際公開特許第98/47850号(特許文献12)パンフレットにおいて



は、エチレンを原料とする場合の実施例が記載されていない。この触媒系は反応性の低いエタンを活性化させるために、高い酸化活性を有すると推測されるため、反応性の高いエチレンを大量に導入すると、エチレンの重合や燃焼反応等のオーバーリアクションが起こる可能性がある。いずれにしても、この公報に記載された触媒が、エチレンを原料とした場合の最適な触媒系であるとは理解しがたい。

【0017】

- 【特許文献1】フランス特許第1448361号公報
- 【特許文献2】特開昭47-013221号公報
- 【特許文献3】特開昭51-029425号公報
- 【特許文献4】特開昭46-006763号公報
- 【特許文献5】特開昭54-57488号公報
- 【特許文献6】特開平7-89896号公報
- 【特許文献7】特開平9-67298号公報
- 【特許文献8】欧州特許出願公開第294, 845号明細書
- 【特許文献9】欧州特許出願公開第407, 091号明細書
- 【特許文献10】国際公開特許第99/20592号パンフレット
- 【特許文献11】国際公開特許第00/00284号パンフレット
- 【特許文献12】国際公開特許第98/47850号パンフレット

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0018】

本発明の目的の1つは、オレフィンと酸素から含酸素化合物を製造することを可能とする（特にエチレンと酸素とから酢酸を製造することを可能とする）新規で且つ高性能な触媒を提供することにある。

【0019】

更に、本発明の目的の1つは、該含酸素化合物製造用触媒を製造する方法を提供することにある。

【0020】

また更に、本発明の目的の1つは、該触媒を用いた含酸素化合物の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

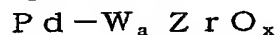
【0021】

本発明者らは鋭意研究の結果、驚くべきことに、オレフィンと酸素から含酸素化合物を得る触媒として（特にエチレンと酸素から酢酸を高い生産性、高い選択性で得ることを可能にする触媒として）、タングステン、ジルコニウムおよびパラジウムからなる触媒を見だし、本発明を完成させた。

【0022】

即ち、本発明（I）は、エチレンと酸素とを気相で反応させる酢酸の製造方法に用いる触媒において、該触媒が下記の式：

【0023】



【式中、aは、W/Zrモル比であり、xはタングステン（W）、ジルコニウム（Zr）、パラジウム（Pd）の酸化状態によって規定される値である。】  
であることを特徴とする含酸素化合物製造用触媒である。

【0024】

また本発明（II）は、本発明（I）の含酸素化合物製造用触媒の製造方法である。

更に本発明（III）は、本発明（I）の含酸素化合物製造用触媒を用いた酢酸の製造方法である。

【0025】

更に、本発明は、例えば、以下の事項を含む。



【0026】

【1】 オレフィンと酸素とを反応させる含酸素化合物の製造方法に用いる触媒において、該触媒が、下記式：

【0027】



【式中、aは、W/Zrモル比であり、xはタングステン（W）、ジルコニウム（Zr）、パラジウム（Pd）の酸化状態によって規定される値である。】

【0028】

で表されることを特徴とする含酸素化合物製造用触媒。

【2】 前記触媒中のパラジウムの質量％が、0.001質量％～15質量％であって、かつW/Zrモル比が0.01～5.0であることを特徴とする【1】に記載の含酸素化合物製造用触媒。

【0029】

【3】 前記オレフィンがエチレンであり、前記含酸素化合物が酢酸であることを特徴とする【1】または【2】に記載の含酸素化合物製造用触媒。

【0030】

【4】 前記オレフィンがプロピレンであり、前記含酸素化合物がアセトン、プロピオンアルデヒド、プロピオン酸および酢酸から選ばれる少なくとも一種以上の化合物であることを特徴とする【1】または【2】に記載の含酸素化合物製造用触媒。

【0031】

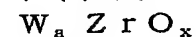
【5】 前記オレフィンが1-ブテン、cis-2-ブテン、およびtrans-2-ブテンから選ばれる少なくとも一種以上であり、且つ前記含酸素化合物が、メチルエチルケトン、n-ブチルアルデヒド、酪酸、プロピオンアルデヒド、プロピオン酸、アセトアルデヒドおよび酢酸から選ばれる少なくとも一種以上の化合物であることを特徴とする【1】または【2】に記載の含酸素化合物製造用触媒。

【0032】

【6】 【1】～【5】のいずれかに記載の含酸素化合物製造用触媒の製造方法であって、以下の第1工程および第2工程を含むことを特徴とする含酸素化合物製造用触媒の製造方法。

第1工程

タングステン化合物およびジルコニウム化合物を共存させ、加熱処理を行うことにより、下記式：



【式中、aは、W/Zrモル比であり、xはタングステン（W）、ジルコニウム（Zr）、パラジウム（Pd）の酸化状態によって規定される値である。】

で表される化合物を製造する工程；

第2工程

第1工程で得られた化合物 $\text{W}_a\text{ZrO}_x$ にパラジウムを担持して、含酸素化合物製造用触媒を得る工程。

【0033】

【7】 前記第1工程において、加熱処理温度が400℃～1200℃であることを特徴とする【6】に記載の含酸素化合物製造用触媒の製造方法。

【0034】

【8】 【1】～【5】のいずれかに記載の含酸素化合物製造用触媒の存在下で、オレフィンと酸素とを気相で反応させることを特徴とする含酸素化合物の製造方法。

【0035】

【9】 【1】～【5】のいずれかに記載の含酸素化合物製造用触媒の存在下で、エチレンと酸素とを気相で反応させることを特徴とする酢酸の製造方法。

【発明の効果】

【0036】



本発明(I)の触媒を用いことにより、オレフィンと酸素から高い生産性、高い選択的に含酸素化合物を製造することが出来る。

【発明を実施するための最良の形態】

【0037】

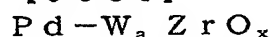
以下、本発明を更に具体的に説明する。以下の記載において量比を表す「部」および「%」は、特に断らない限り質量基準とする。

【0038】

(本発明(I) - 含酸素化合物製造用触媒)

まず、本発明(I)について説明する。本発明(I)は、オレフィン、特にエチレンと酸素とを気相で反応させる酢酸の製造方法に用いる触媒において、該触媒が、式：

【0039】



[aは、W/Zrモル比であり、xはタングステン(W)、ジルコニウム(Zr)、パラジウム(Pd)の酸化状態によって規定される値である。]  
で表されることを特徴とする含酸素化合物製造用触媒である。

本発明におけるオレフィンとは、エチレン、プロピレン、ブテン類、ブタジエン、ペンテン類、ヘキセン類等の2重結合を有する化合物である。中でも、該オレフィンは、エチレン、プロピレンであることが好ましく、更にはエチレンであることが好ましい。

【0040】

本発明(I)による含酸素化合物製造用触媒の構成成分としては、パラジウム、タングステンおよびジルコニウムおよび酸素が必須成分として挙げられる。

【0041】

また本発明(I)の含酸素化合物製造用触媒は、必要に応じて、任意の元素を添加しても構わない。

【0042】

(パラジウム)

本発明(I)におけるパラジウムは、いかなる状態のものでもよい。例えば、化合物や元素そのままの状態であっても構わない。すなわち、イオン性であっても0価のいわゆる金属状態であってもよい。

【0043】

触媒中のパラジウム濃度として、( $\text{W}_a\text{ZrO}_x$ の量を基準として)0.001質量%~15質量%が好ましく、0.005質量%~10質量%がより好ましい。更には、0.01質量%~5質量%がより好ましい。このパラジウム濃度が0.001質量%より少ないと、酢酸の生産性が低くなる恐れがあり、他方、パラジウム濃度が15質量%を超えると、高価な貴金属のためにコストが高くなる恐れがある。

【0044】

(タングステン)

本発明(I)の触媒に用いられるタングstenは、いかなる状態の物でも良い。例えば、化合物や元素そのままの状態であっても構わない。好ましくは、酸化物の状態であり、その価数は、一般には4価から6価の範囲を取りうる。

【0045】

(ジルコニア)

本発明(I)の触媒に用いられるジルコニアは、いかなる状態の物でも良い。例えば、化合物や元素そのままの状態であっても構わない。好ましくは、酸化物の状態であり、その価数は、一般には2価から4価の範囲を取りうる。

【0046】

(タングステン-ジルコニウム)

タングステン-ジルコニウム( $\text{W}_a\text{ZrO}_x$ )の構成元素の組成比としては、制限はない。aはW/Zrのモル比であり、xは、タングステン、ジルコニウムおよびパラジウムの酸化状態によって規定される値である。タングステン/ジルコニウム比(W/Zr)と



して、好ましくは、モル比で、0.01～5であり、更に好ましくは、モル比で、0.02～3であり、より好ましくは、モル比で、0.05～1の範囲であることが好ましい。

#### 【0047】

(触媒の作用)

本発明(I)の触媒の高い含酸素化合物(例えば、酢酸)の製造における作用ないし役割の詳細については必ずしも明確ではないが、本発明者の知見によれば、次のように推定される。

#### 【0048】

一般にタングステンとジルコニウムからなる酸化物は、タングステン酸ジルコニウムとして知られる超強酸である。一方でパラジウムは酸化触媒として一般に知られる。ここで、後述する実施例および比較例からも明らかなように、タングステンおよびジルコニウムからなる触媒を用いても、酢酸の生成はほとんど見られない(比較例4)。

#### 【0049】

またパラジウムとジルコニウムの組み合わせからなる触媒を用いた場合、少量の酢酸が得られるが、低い空時収率(以下、「STY」と略す。)および選択率しか示さない(比較例3)。そして、パラジウムとタングステン酸ジルコニウムが共存して初めて、高い酢酸のSTYおよび選択性が得られることが判明した。このことは、パラジウム、タングステンおよびジルコニウムとの間になんらかの相互作用が存在し、その相互作用により、エチレンと酸素から高い活性、選択性で酢酸を得ることが可能と考えられる。

#### 【0050】

(成分比の測定)

本発明(I)の触媒中に含まれるパラジウム、タングステンおよびジルコニアの成分比は、例えば、以下の方法で好適に測定できる。

#### 【0051】

一定量の触媒を、乳鉢等で粉砕し均一な粉末とした後、その触媒粉末をフッ酸、王水等の酸に加えて加熱攪拌し、溶解させ均一な溶液とする。次に、その溶液を純水によって適当な濃度まで希釈し、分析用の溶液とする。その溶液を高周波誘導結合プラズマ発光分析装置(以下、「ICP」と記す。)(例えば、セイコーインスツルメンツ株式会社製SPS-1700)によって、定量分析する。装置の精度は、市販されている各元素の標準試薬によって容易に補正することが可能で、再現性のある定量が可能である。

#### 【0052】

(本発明(II)の含酸素化合物製造用触媒の製造方法)

本発明(II)の含酸素化合物製造用触媒の製造方法は、特に制限はない。すなわち、上記の触媒成分を触媒中に含有させることができる限り、従来から用いられている含浸法、沈殿法、共沈法、混練法等を採用することが可能である。

#### 【0053】

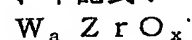
中でも、製造工程、製造コストの点からは、以下に述べる本発明(II)の製造方法が好ましい。この本発明(II)の製造方法は、上記した本発明(I)の含酸素化合物製造用触媒を製造する方法である。

#### 【0054】

本発明(II)は、次の工程を含む。

##### 第1工程

タングステン化合物およびジルコニウム化合物を共存させ、加熱処理を行うことにより、下記式：



[式中、aは、W/Zrモル比であり、xはタングステン(W)、ジルコニウム(Zr)、パラジウム(Pd)の酸化状態によって規定される値である。]

で表される化合物を製造する工程；

##### 第2工程

第1工程で得られた化合物 $W_a ZrO_x$ にパラジウムを担持して、含酸素化合物製造用



触媒を得る工程。

【0055】

(本発明(I I)の第1工程)

本発明(I I)の第1工程は、タングステン化合物およびジルコニウム化合物を、共存させ加熱処理を行うことにより、 $W_a Z r O_x$ を製造する工程である。

【0056】

(タングステン化合物)

本発明(I I)で用いるタングステン化合物は、いかなるものであっても構わない。具体的には、タングステン酸、メタタングステン酸アンモニウム、パラタングステン酸アンモニウム等のタングステン酸塩、塩化タングステン、硫酸タングステン、アルコキシタングステン等が挙げられる。

【0057】

(ジルコニウム化合物)

本発明(I I)で用いるジルコニウム化合物は、いかなるものであっても構わない。具体的には、ハロゲン化ジルコニウム、オキシハロゲン化ジルコニウム、オキシ硝酸ジルコニウム、水酸化ジルコニウム、酸化ジルコニウム、酢酸ジルコニウム、硫酸ジルコニウム等が挙げられる。好ましくは、上述のジルコニウム化合物を上述の化合物を弱アルカリ等で加水分解した後、室温～400℃の温度で乾燥して得ることができる。

【0058】

(好適な製造方法)

好ましい $W_a Z r O_x$ を得る方法としては、上述のようにして得た水酸化ジルコニウムにタングステン酸を浸漬法、スプレー法等により担持含有させてもよいが、好ましくは、水溶性タングステン酸アンモニウム塩の水溶液に、水酸化ジルコニウムを分散させ、300℃以下で乾燥脱水させ、その後、所定温度で焼成し、 $W_a Z r O_x$ とすることが好ましい。

【0059】

(ジルコニウムとタングステンの酸化物)

ジルコニウムとタングステンからなる酸化物は、焼成することにより、更に触媒活性を高めることができる。焼成温度は、400℃から1200℃の範囲で焼成することが好ましい。更に好ましくは、500℃～1000℃の範囲である。焼成温度が400℃より低温では、酸化ジルコニウムとタングステン酸の結合が十分に形成されず活性が低下する恐れがある。一方、1200℃以上では、表面積が激減するために反応基質との接触面積が十分に得られないために、活性が低下する恐れがある。

【0060】

得られたタングステンとジルコニウムからなる酸化物の形態としては、形状には特に制限はない。具体的には、粉末状、球状、ペレット状等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また積極的に粉砕して、粉状として用いてもよいし、更に成型して錠剤状、柱状等として用いても良い。本発明(I)で用いられる担体の粒子の大きさに特に制限はない。固定床の管状型反応器に用いる際は、担体が球状である場合、その粒子直径は1mm～10mmの範囲であるのが好ましく、より好ましくは2mm～8mmである。管状型反応器に触媒を充填して反応を行う場合、粒子直径が1mmより小さいとガスを流通させるときに大きな圧力損失が生じ、有効にガス循環ができなくなる恐れがある。また粒子直径が10mmより大きいと、触媒内部まで反応ガスが拡散できなくなり、有効に触媒反応が進まなくなる恐れがある。

【0061】

以上のようにして、第1工程において、 $W_a Z r O_x$ を得ることが出来る。

(本発明(I I)の第2工程)

本発明(I I)の第2工程は、第1工程で得られた $W_a Z r O_x$ に、パラジウムを担持して、含酸素化合物製造用触媒を得る工程である。

【0062】



## (パラジウムの原料化合物)

本発明(I I)の第2工程において、用いられるパラジウムの原料化合物は特に限定されるものではない。具体的には、塩化パラジウム等の塩化物、酢酸パラジウム等の有機酸塩、硝酸パラジウム等の硝酸塩等々が挙げられ、更にアセチルアセトナート、ニトリル、アンモニウム等の有機化合物を配位子に有する錯体も挙げられる。

## 【0063】

## (パラジウム化合物の担持)

第1工程で得られた $W_a ZrO_x$ に、パラジウム化合物を担持する方法としては、いかなる方法でも良い。具体的には、例えば、水またはアセトン等の適当な溶媒、塩酸、硝酸、酢酸等の無機酸または有機酸、或いはそれらの溶液に該原料化合物を溶解し、表層に直接的に担持する方法や、間接的に担持する方法が挙げられる。直接的にとは、例えば、含浸法やスプレー法を挙げることができる。

## 【0064】

## (担時触媒の還元処理)

本発明(I I)の第2工程において、得られる担時触媒の還元処理により、パラジウム塩を金属へと変換させることができる。還元処理は、気相で行う限りは、一般的な還元条件であれば特に制限はない。

## 【0065】

還元剤としては、水素、エチレン、メタノール、CO等が挙げられるが特に制限はない。好ましくは、水素、エチレンであり、更に好ましくは、水素である。

## 【0066】

還元処理を行う場合は、その温度に特に制限はないが、第1工程で得られた触媒を、 $0^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$ に加熱する事が好ましい。更に好ましくは、 $100^{\circ}\text{C} \sim 500^{\circ}\text{C}$ である。

## 【0067】

処理圧力は設備の点から $0.0\text{MPa}$ (ゲージ圧) $\sim 3.0\text{MPa}$ (ゲージ圧)であることが実用上有利であるが、特に制限はない。より好ましくは $0.1\text{MPa}$ (ゲージ圧) $\sim 1.5\text{MPa}$ (ゲージ圧)の範囲である。

## 【0068】

ガス状還元剤を流通させる場合の還元剤の濃度は、いかなる濃度で行っても良く、必要に応じて窒素、二酸化炭素または希ガス等を希釈剤として使用することができる。また、気化させた水の存在下に、エチレン、水素等を存在させて、還元を行っても良い。また、第1工程で調製した触媒を、反応系リアクターに充填し、エチレンで還元した後、更に酸素を導入し、エチレンと酸素から酢酸を製造しても良い。

## 【0069】

ガス状還元剤を含んだ混合ガスは、標準状態において、空間速度(以下、「SV」と記す。)  $10\text{hr}^{-1} \sim 15000\text{hr}^{-1}$ 、特に、 $100\text{r}^{-1} \sim 8000\text{hr}^{-1}$ で触媒に通すのが好ましい。

## 【0070】

処理形式としては、特に制限はないが、好ましくは、耐蝕性を有する反応管に前述の触媒を充填した固定床を採用することが、実用上有利である。

## 【0071】

以上のようにして、含酸素化合物製造用触媒(I)を得ることができる。

## 【0072】

(本発明(I I I) - 含酸素化合物製造用触媒を用いた含酸素化合物の製造方法)

次に、本発明(I I I)について説明する。本発明(I I I)は、本発明(I)の触媒を用いたオレフィン(特にエチレン)と酸素から含酸素化合物(例えば酢酸)を製造する方法である。

## 【0073】

## (オレフィン)

本発明におけるオレフィンとは、エチレン、プロピレン、ブテン類、ブタジエン、ペン



テン類、ヘキセン類等の2重結合を有する化合物である。中でも、該オレフィンとしては、エチレン、プロピレンが好ましく、更にはエチレンが好ましい。

#### 【0074】

本発明（I I I）の含酸素化合物の製造方法において、オレフィン（例えばエチレン）と酸素を反応させて、含酸素化合物（例えば酢酸）を製造する際の反応温度に特に制限はない。好ましくは、 $100^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ であり、更に好ましくは、 $120^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ である。また、反応圧力は設備の点から $0.0\text{MPa}$ （ゲージ圧） $\sim 3.0\text{MPa}$ （ゲージ圧）であることが実用上有利であるが、特に制限はない。より好ましくは $0.1\text{MPa}$ （ゲージ圧） $\sim 1.5\text{MPa}$ （ゲージ圧）の範囲である。

#### 【0075】

本発明（I I I）の酢酸の製造方法において、反応系に供給するガスは、エチレン等の原料オレフィンと酸素を含み、更に必要に応じて窒素、二酸化炭素または希ガス等を希釈剤として使用することができる。

#### 【0076】

かかる供給ガス全量に対して、エチレン等の原料オレフィンは5容量% $\sim 80$ 容量%、好ましくは8容量% $\sim 60$ 容量%の割合となる量で、酸素は1容量% $\sim 15$ 容量%、好ましくは3容量% $\sim 12$ 容量%の割合となる量で、反応系に供給される。

#### 【0077】

また、この反応系においては、水を反応系内に存在させると、酢酸等の含酸素化合物の生成活性と選択率の向上および触媒の活性維持に著しく効果がある。水蒸気は反応ガス中に1容量% $\sim 50$ 容量%の範囲で含まれるのが好適であるが、好ましくは5容量% $\sim 40$ 容量%である。

#### 【0078】

本発明（I I I）の酢酸等の含酸素化合物の製造方法において、原料オレフィン（例えばエチレン）として高純度のものを用いることが好ましいが、該オレフィンに他のガス（例えば、メタン、エタン、プロパン等の低級飽和炭化水素）が混入しても差し支えない。また、酸素は窒素、炭酸ガス等の不活性ガスで希釈されたもの、例えば、空気の形で供給できるが、反応ガスを循環させる場合には、一般には高濃度、好適には、99%以上の酸素を用いる方が有利である。

#### 【0079】

（反応条件）

反応混合ガスは、標準状態において、 $\text{SV}$ は、 $10\text{hr}^{-1} \sim 15000\text{hr}^{-1}$ 、特に、 $300\text{hr}^{-1} \sim 8000\text{hr}^{-1}$ で触媒に通すのが好ましい。

#### 【0080】

反応形式としては、特に制限はなく、公知の方法、例えば固定床、流動床等の形式を採用し得る。好ましくは、耐蝕性を有する反応管に前述の触媒を充填した固定床を採用することが、実用上有利である。

【実施例】

#### 【0081】

以下、実施例および比較例を挙げ本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの記載により何らの限定を受けるものではない。

#### 【0082】

【水の使用】

本実施例で用いた水は、全て脱イオン水を用いた。

#### 【0083】

【実施例1】

水酸化ジルコニウム【第一希元素製： $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 】を、モル比で $\text{W}/\text{Zr} = 0.1$ となるようにメタタングステン酸アンモニウム【和光純薬製： $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 】の水溶液に浸漬し、蒸発乾固させ、更に $100^{\circ}\text{C}$ で空気下、一昼夜乾燥させた。次いで、 $800^{\circ}\text{C}$ で3時間空気下、焼成を行うことによって、タングステン-ジル



コニウム ( $W_a ZrO_x$ ) を得た。

【0084】

次いで、塩化パラジウムのHCl水溶液 [和光純薬製:  $PdCl_2 \cdot H_2O$ ] を、得られた  $W_a ZrO_x$  に対してパラジウムとして1質量%となるように秤り取った。これに  $W_a ZrO_x$  を浸漬し、蒸発乾固させた。その後、400℃、5時間空気下で焼成し、酢酸製造用触媒1を得た。

【0085】

[実施例2～実施例5]

W/Zrモル比を、下記の「表1」に示される値を用いた以外は、実施例1と同様に行った。

【0086】

表1

実施例	酢酸製造用触媒	W/Zrモル比
実施例1	1	0.1
実施例2	2	0.2
実施例3	3	0.3
実施例4	4	0.4
実施例5	5	0.5

【0087】

[実施例6～実施例10]

$W_a ZrO_x$  に対するPdの質量比を、下記「表2」で表される値を用いた以外は実施例1と同様に行った。

【0088】

表2

実施例	酢酸製造用触媒	$W_a ZrO_x$ に対するPd質量比
実施例6	6	0.5
実施例7	7	1.5
実施例8	8	2.0

【0089】

[比較例1]

塩化パラジウムを得られた水酸化ジルコニウムに対して、1.0質量%となるように浸漬し、蒸発乾固させた。次いで、400℃、5時間空気下で乾燥し、酢酸製造用触媒9を得た。

【0090】

[比較例2]

水酸化ジルコニウムを、モル比でW/Zr=0.1となるようにメタタングステン酸アンモニウムの水溶液に浸漬し、蒸発乾固させ、更に100℃で空気下、一昼夜乾燥させた。次いで、800℃で3時間空気下、焼成を行うことによって、酢酸製造用触媒10を得た。

【0091】

[比較例3]

特開平7-89896号公報の実施例1に従い、パラジウムとヘテロポリ酸からなる触媒の製造を行った。

【0092】



テトラクロロパラジウム酸ナトリウム〔田中貴金属製： $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$ 〕10gの水溶液にシリカ担体250ccを浸し、全量吸水させた後、メタケイ酸ナトリウム18gを含む水溶液200ml中に加え、20時間静置させた。しかる後、85%ヒドラジン水溶液10mlを添加し塩化パラジウム酸ナトリウムを金属パラジウムに還元、水洗した後、110℃で4時間乾燥した。その後、担体に対して20重量%のケイタングステン酸を含む水溶液90ml中に上記の金属パラジウムを含む担体を投入し、全液を吸収させた後、110℃で4時間乾燥させ、酢酸製造用触媒11を得た。

【0093】

〔実施例9～実施例16および比較例4～比較例6〕

実施例1～9および比較例1～3で得た酢酸製造用触媒1～9および酢酸製造用触媒1～3を、それぞれ2mlを、SUS316製反応管（内径10mm）に充填し、前処理として、300℃、1時間、水素：ヘリウム＝1：1の混合ガスを60ml/分で流通させた。

【0094】

次いで、触媒層の反応温度150℃、反応圧力0.4MPaG（ゲージ圧）で、エチレン：酸素：水：窒素の容量比＝50：7：30：13の割合で混合したガスを、空間速度3000h<sup>-1</sup>にて導入して、エチレンと酸素から酢酸を得る反応を行った。

【0095】

反応における分析方法として、触媒充填層を通過した出口ガスの全量を冷却し、凝縮した反応捕集液は全量を回収しガスクロマトグラフィーで分析した。凝縮せずに残った未凝縮ガスはサンプリング時間内に流出した未凝縮ガスの全量を測定し、その一部を取り出し、ガスクロマトグラフィーで組成を分析した。

【0096】

各触媒を用いて、エチレン酸化反応を行った結果を、表1に示した。

反応生成物の成績は、次の式で評価した。

(1) 転化率(%) = ( (供給原料のモル数) - (未反応原料のモル数) ) / (供給原料のモル数) × 100

【0097】

(2) 選択率(%) = ( (各生成物のモル数) × (各生成物の炭素数) / (供給エチレンの炭素数) ) / (反応エチレンのモル数) × 100

【0098】

(3) 酢酸STY(g/hL) = (酢酸の時間あたりモル数) / (触媒体積(L))

【0099】



【表1】

	酢酸製造用触媒	転化率/%		選択率/%			STY 酢酸 g/hL
		エチレン	酸素	酢酸	アセトアルデヒド	エタノール	
実施例9	1	1.1	20.6	76.2	1.6	0	32.2
実施例10	2	1.7	24.8	79.7	0.8	0	51.9
実施例11	3	1.7	22.7	79.7	0.8	0	51.1
実施例12	4	1.5	22.4	71.8	0.6	0	41.2
実施例13	5	1.2	17.1	74.1	0.9	0	34.5
実施例14	6	0.5	9.3	75.1	1.5	0	54.0
実施例15	7	1.4	21.7	77.3	0.8	0	48.0
実施例16	8	1.7	24.8	79.7	0.8	0	51.9
比較例4	9	0.1	4.2	57.9	3.5	0	2.4
比較例5	10	0.1	0.2	0	23	73	0.0
比較例6	11	1.1	18.7	52.8	0.9	0.4	22.1